

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

BEST AVAILABLE COPY

10/088290

PCT/JPCO/06257#2

日本国特許庁 13.09.00
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6257

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月17日

REC'D 06 NOV 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第263591号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

EJU.

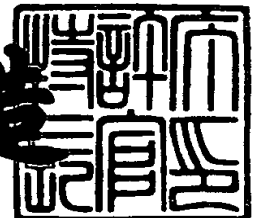
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3085364

【書類名】 特許願
【整理番号】 167015
【提出日】 平成11年 9月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08K 3/34
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 佐藤 数行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 森田 正道

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 山口 史彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 中前 靖史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 矢野 浩子

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維に処理した際に、処理繊維が、

(1) 防汚性試験において、クリーニング後に以下の式で示される防汚率の値が 30%以上

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_N - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_N$$

ΔE_N : 未処理カーペットの防汚試験後の色差

ΔE_{Tn} : 表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

n: クリーニング回数 (n は 1 ~ 20 の整数)

(2) IR-ATR 法による塗膜の表面分析において、クリーニング後に以下の式で示される表面処理剤の残存率の値が 10%以上

$$\text{残存率(\%)} = 100 \times (A_2 / A_1)$$

A_1 : クリーニング前の IR 強度比

A_2 : クリーニング後の IR 強度比

(3) 表面処理剤のヌープ硬度 (KH) が 5 以上の特性を有する表面処理剤。

【請求項 2】 (A) 金属アルコキシド、ならびに

(B)

(B-i) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、

(B-ii) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、および

(B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物または (B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマーからなる重合体からなる表面処理剤。

【請求項 3】 (A) 金属アルコキシド、ならびに

(C)

(C-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、

(C-ii) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー

からなる共重合体

からなる表面処理剤。

【請求項4】 (A) 金属アルコキシド、

(D) (D-i) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーからなる重合体、および

(E) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物

からなる表面処理剤。

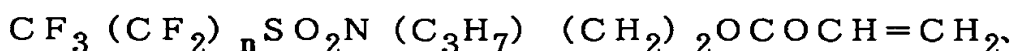
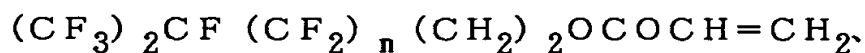
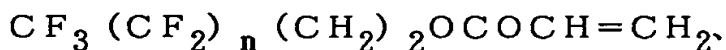
【請求項5】 金属アルコキシド(A)のアルコキシド基数が1~12である請求項2または3または4に記載の処理剤。

【請求項6】 金属アルコキシド(A)の金属がSi、Ti、Al、Zr、SnおよびFeからなる群から選択される請求項2または3または4に記載の処理剤。

【請求項7】 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー(B-i)の金属原子がSi、Ti、Al、Zr、SnおよびFeからなる群から選択される請求項2に記載の処理剤。

【請求項8】 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物(B-iii)または(E)の官能基が、アルコキシシラン基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、リン酸基、ハロゲン化シリル基、スルホン酸基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基である請求項2または4に記載の処理剤。

【請求項9】 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー(B-iv)または(C-ii)が、



[式中、 $n=0\sim 10$ である。]

からなる群から選ばれた少なくとも一つの物質である請求項2または3に記載の処理剤。

【請求項10】 表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層が

らなり、凹凸層の表面粗さが最大高さ (R_{\max}) で $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項2または3または4に記載の処理剤から形成された塗膜。

【請求項11】 塗膜の膜厚 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項10に記載の塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維製品などの被処理物に、クリーニング後も優れた防汚性を与え、高い残存性を有する表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、繊維製品（例えば、カーペット）に撥水撥油性及び防汚性を付与するために、種々の防汚加工剤が提案されている。特公昭48-8606号公報には、両末端にパーフルオロアルキル基を持つ不飽和カルボン酸エステルを重合して得られた単独重合体で繊維を処理することによって汚れ防止性を付与することが開示されている。しかしこの単独重合体では防汚性が不十分である。

【0003】

特公昭51-3767号公報では、(i) 片末端にパーフルオロアルキル基を持ち、他方の片末端にフッ素原子を含まない脂肪族基または芳香族基を有するマレイン酸またはマレ酸のエステル、及び(ii) 他の重合性不飽和化合物とを共重合して得られた重合体で繊維を処理することによって、繊維に撥水性及び撥油性を付与することが開示されている。マレイン酸またはマレ酸のエステルの1つの末端基はフッ素原子を含まないので、重合性は良い。しかし、この重合体は撥水撥油性が不十分であり、防汚性も不十分である。

【0004】

USP3,594,353には両末端あるいは片末端がパーフルオロアルキル基のイタコン酸のエステルを単独重合して得られた或いは他の重合性不飽和化合物と共重合して得られた重合体で、繊維を処理することによって、繊維に撥水性を与え、油に対する汚れ防止性を付与することが開示されている。しかし、この共重合体において、撥水撥油性

及び防汚性は不十分である。

J. Applied Polymer Science, 65 (12), 2387 (1997)には、疎水性の無機・有機ハイブリッド材料薄膜をガラス上に設けることによって撥水性とガラス保護を与えることが開示されている。しかし、このハイブリッド材料において撥水性及び防汚性は不十分である。

【0005】

従来提案されているいずれの防汚加工剤も、十分な撥水撥油性及び防汚性を有しておらず、クリーニング耐久性もないのが現状である。

上記の従来法で処理された撥水撥油・防汚加工カーペットは処理直後の初期の撥水撥油性及び防汚性は未処理のカーペットよりは良好ではあるが、十分な性能とは言えず、またクリーニング耐久性についても不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、クリーニング前後に十分な撥水撥油性および防汚性を維持する耐久性を与える表面処理剤（例えば、カーペット用処理剤）を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、繊維に処理した際に、処理繊維が、

(1) 防汚性試験において、クリーニング後に以下の式で示される防汚率の値が30%以上

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_N - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_N$$

ΔE_N ：未処理カーペットの防汚試験後の色差

ΔE_{Tn} ：表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

n：クリーニング回数（nは1～20の整数）

(2) IR-ATR法による塗膜の表面分析において、クリーニング後で以下の式で示される表面処理剤の残存率の値が10%以上

$$\text{残存率(\%)} = 100 \times (A_2 / A_1)$$

A_1 ：クリーニング前のIR強度比

A_2 : クリーニング後の I R 強度比

(3) 表面処理剤のヌーブ硬度 (KH) が 5 以上

の特性を有する表面処理剤を提供する。

【0008】

本発明は、

(A) 金属アルコキシド、ならびに

(B)

(B-i) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、

(B-ii) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、および

(B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物または (B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー
からなる重合体

からなる表面処理剤を提供する。

さらに、本発明は、

(A) 金属アルコキシド、ならびに

(C)

(C-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、

(C-ii) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー

からなる重合体

からなる表面処理剤をも提供する。

【0009】

加えて、本発明は、

(A) 金属アルコキシド、

(D) (D-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーからなる重合体、および

(E) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物
からなる表面処理剤をも提供する。

【0010】

重合体 (B) は、

(B-i) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、
 (B-ii) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマー、および
 (B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物または
 (B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー
 からなる共重合体である。

重合体(C)は、

(C-i) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマー、
 (C-ii) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー
 からなる共重合体である。

重合体(D)は、(D-i) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーからなる単独重合体または共重合体である。

【0011】

重合体(B)における(B-ii) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーと、重合体(C)における(C-i) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーと、重合体(D)における(D-i) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーとは同様のものである。

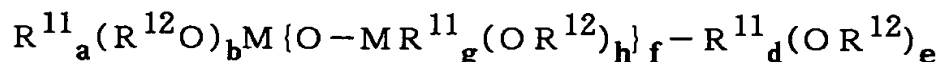
重合体(B)における(B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマーと、重合体(C)における(C-ii) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマーとは同様のものである。

重合体(B)における(B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物と、(E) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物とは同様のものである。

重合体(B)、(C)および(D)の重量平均分子量は、5,000~500,000、例えば10,000~200,000であってよい(GPCにより測定)。

【0012】

金属アルコキシド(A)は、加水分解重合性有機金属化合物であり、少なくとも1つのアルコキシ基を有する。金属アルコキシド(A)は、例えば、一般式：

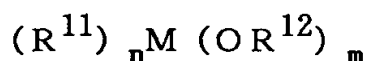


[式中、それぞれの R^{11} はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、それぞれの R^{12} はアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、Mは金属を表し、aは0～3、bは0～4、 $a+b=2\sim4$ 、dは1または0、eは1または0、 $d+e=1$ 、fは0～10、例えば0～4、gは0～3、hは0～3、 $g+h=1\sim3$ であり、b、eおよびhの少なくとも1つが1以上である。]

で示される化合物であってよい。

【0013】

金属アルコキシド(A)は、例えば、一般式：



[式中、 R^{11} はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、 R^{12} はアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、Mは金属を表し、mは2～5、特に3または4、nは0～2、特に0または1、 $m+n=3\sim5$ 、特に4である。]

で示される化合物であってよい。

【0014】

金属アルコキシド(A)のアルキコシ基数は1～12、例えば1～4であってよい。

アルキル基(R^{11} および R^{12})の炭素数は、例えば1～6である。アリール基の炭素数は例えば6～18である。ビニル基含有有機基およびエポキシ基含有有機基の炭素数は、例えば、2～6である。ビニル基含有有機基の例は、ビニル基などである。エポキシ基含有有機基の例は、グリシジル基などである。アルコキシアルキル基において、アルコキシ基の炭素数は例えば1～6であり、アルキル基の炭素数は1～6であってよい。

【0015】

M(金属)の例は、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、スズ(Sn)および鉄(Fe)である。

金属アルコキシド (A) の例は、

テトラエトキシラン $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (4 官能)

メルトリエトキシラン $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ (3 官能)

ジメルトリエトキシラン $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (2 官能)

トリメルトリエトキシラン $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3]$ (1 官能)

エトキシロキサンオリゴマー $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\{\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$

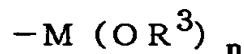
($n = 1 \sim 4$) (6 ~ 12 官能)

である。

【0016】

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) は、少なくとも 1 つ (例えば、3 つ) のアルコキシ基を有する金属アルコキシド基を有してよい。

金属アルコキシド基は、例えば



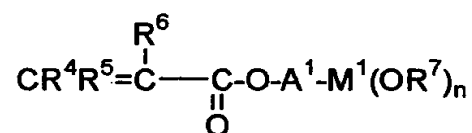
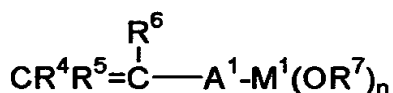
[式中、M は、Si、Ti、Al、Zn、Sn、Fe などの金属であり、 R^3 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 n は 1 ~ 3 である。]

で示される。

【0017】

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) は、式：

【化 1】



[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同じであっても異なってもよく、水素また

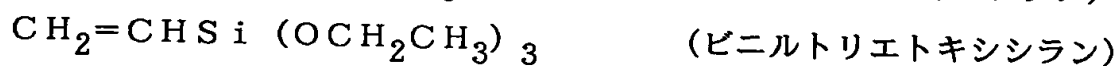
は炭素数 1～4 のアルキル基であり、 A^1 は、直接結合または 2 価の有機基であり、 M^1 は Si、Ti、Al、Zn、Sn、Fe などの金属であり、 n は 1～3 である。]

で示される化合物であってよい。

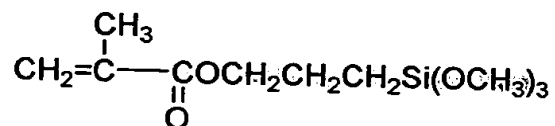
炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) としては、アルコキシシリル基含有モノマーまたはアルコキシチタン基含有モノマーが挙げられる。

【0018】

アルコキシシリル基含有モノマーとして、例えば、以下のものが例示される。

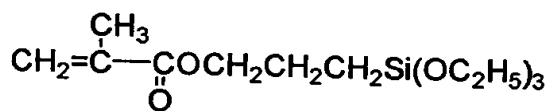


【化 2】



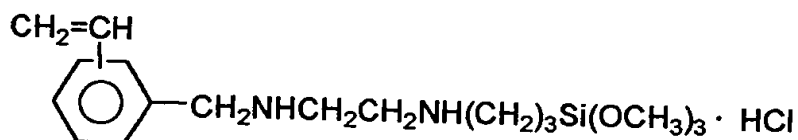
(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)

【化 3】



(3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)

【化 4】

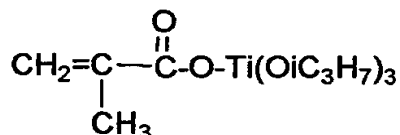


(N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
・塩酸塩)

【0019】

また、アルコキシチタン基含有モノマーとして、例えば、以下のものが例示される。

【化5】



(チタンメタクリレートトリイソプロポキサイド)

【0020】

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0.1~200重量部、例えば50~100重量部であってよい。

【0021】

非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー (B-ii) および (C-i) および (D-i) は、カーペットのクリーニング後も被処理物との密着性が良好である。非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーは、(メタ) アクリル酸自体を含まない。

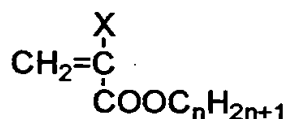
非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーとしては、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル基 (アクリル基: $\text{CH}_2=\text{CH}-$) 含有窒素化合物 (例えば、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル) が挙げられる。

(メタ) アクリレートは、アルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレートからなる群から選択されてよい。(メタ) アクリレートは、単独または2種以上を混合してして使用することができる。

【0022】

アルキル（メタ）アクリレートは、例えば、以下の構造式を有する。

【化 6】



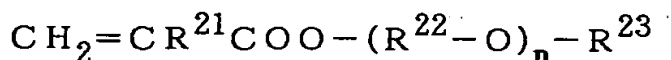
[式中、Xは水素原子またはメチル基であり、nは1～22（例えば、1～10）である。]

【0023】

アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドラジル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0024】

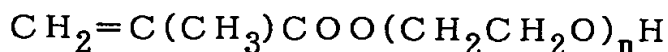
ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートは、例えば、以下の構造式を有する。



[式中、R²¹およびR²³は水素またはメチル基、R²²は炭素数2～6のアルキレン基、nは1～50の整数を表す。]

【0025】

ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、



[式中、nは、2、5または8である。]

などが例示される。

【0026】

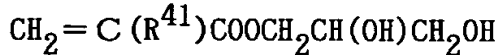
3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートは、式：



[式中、 R^{31} は水素原子またはメチル基である。]

で示される。

グリセロールモノ（メタ）アクリレートは、式：



[式中、 R^{41} は水素原子またはメチル基である。]

で示される。

【0027】

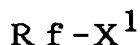
（メタ）アクリル基含有窒素化合物としては、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、塩化トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ブロックされたイソシアネート基含有（メタ）アクリレート、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有する（メタ）アクリレートなどが例示される。

【0028】

非フッ素系（メタ）アクリル酸誘導体モノマー（B-i i）および（C-i）および（D-i）の量は、金属アルコキシド（A）100重量部に対して0.1～200重量部、例えば0.25～10重量部であってよい。

【0029】

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B-i i i）および（E）は、例えば、



[式中、Rfはフルオロアルキル基を表し、

X^1 はアルコキシシラン基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、リン酸基、ハロゲン化シリル基、スルホン酸基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基を表す。]

で示される化合物である。

【0030】

Rf 基の炭素数は、炭素数 3~21、特に 7~17 であってよい。

Rf 基 (フルオロアルキル基) は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ($n \geq 0$) であってよい。金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-ii) および (E) は、特に $\text{Rf}-\text{OH}$ または $\text{Rf}-\text{Si}(\text{OR}^{31})_3$ [ただし、それぞれの R^{31} は独立的に C_{1-20} アルキル基である。] であってよい。

【0031】

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-iii) および (E) は、シラン、アルコール、クロロシラン、エポキシ、リン酸エステルであってよい。

【0032】

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物の例は、次のとおりである。

2-フルオロオクチルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

2-フルオロデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

2-フルオロドデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

2-フルオロテトラデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

2-フルオロオクチルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、

2-フルオロデシルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、

2-フルオロドデシルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、

2-フルオロテトラデシルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、

【0033】

2-フルオロオクチルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、

2-フルオロデシルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、

2-フルオロドデシルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、

2-フルオロテトラデシルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、

3-フルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{Gly}]$ 、

3-フルオロデシル-1,2-エポキシプロパン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4-\text{Gly}]$ 、

3-ハ-フルオロト-デ-シル-1,2-エホ-キシフ-ロハ-ン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{-Gly}]$ 、

3-ハ-フルオロテトラデ-シル-1,2-エホ-キシフ-ロハ-ン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{-Gly}]$ 、

(Gly はグリシジル基である。)

2-ハ-フルオロオクタエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

2-ハ-フルオロデ-シルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

2-ハ-フルオロト-デ-シルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

2-ハ-フルオロテトラデ-シルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

($m = 1 \sim 3$)

【0034】

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-i i i) および (E) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0.1~50重量部、例えば1.0~5.0重量部であってよい。

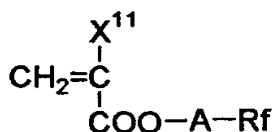
【0035】

炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー (B-i v) および (C-i i) は、含フッ素 (メタ) アクリレート、含フッ素マレエートまたは含フッ素フマレートであってよい。

含フッ素 (メタ) アクリレートの例は以下の構造式を有する。

一般式(1) :

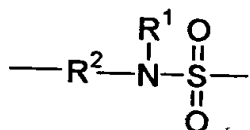
【化7】



【式中、R f は炭素数6~16のポリフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基であり、

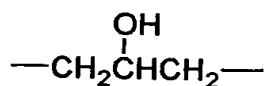
Aは炭素数1~4のアルキレン基、

【化8】



(但し、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基、 R^2 は炭素数1~4のアルキレン基である)、もしくは、

【化9】

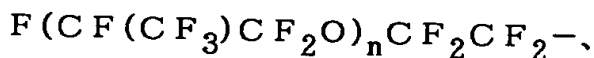


であり、 X^{11} は、水素原子またはメチル基である。]

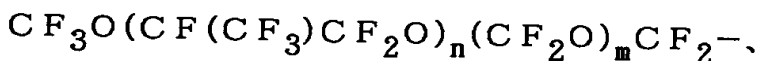
【0036】

ポリフルオロアルキル基 (Rf基) は、パーフルオロアルキル基であってよい。

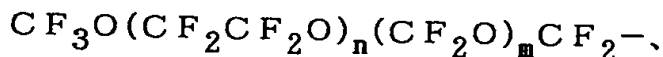
パーフルオロポリエーテル基は、具体的には、次のとおりである。



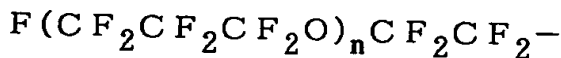
[式中、 $n=3\sim30$ の整数である。]



[式中、 $n=2\sim30$ 、 $m=3\sim70$ の整数である。]



[式中、 $n=2\sim40$ 、 $m=4\sim70$ の整数である。]

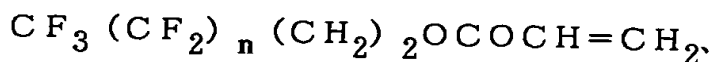


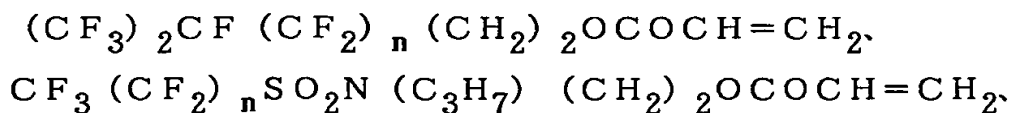
[式中、 $n=3\sim30$ の整数である。]

パーフルオロポリエーテル基の数平均分子量 (^{19}F -NMRにより測定) は、500~5,000の範囲であることが好ましい。

【0037】

含フッ素 (メタ) アクリレートは、



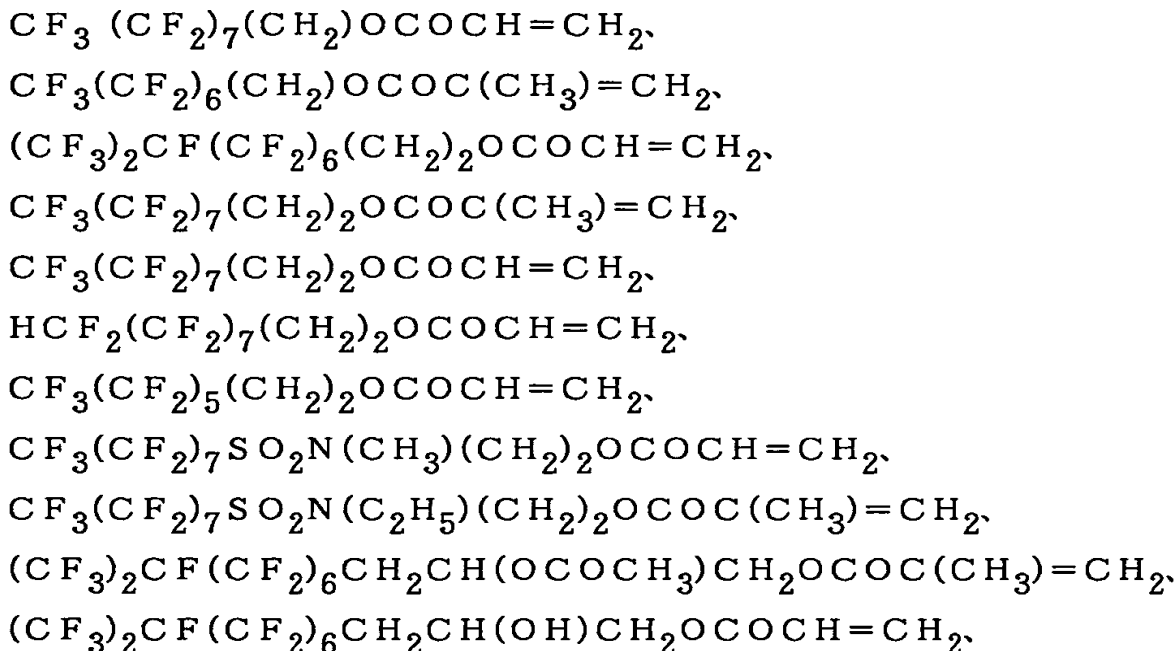


[式中、 $n=0\sim 10$ である。]

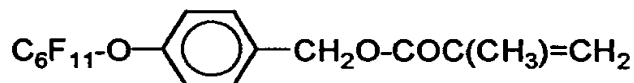
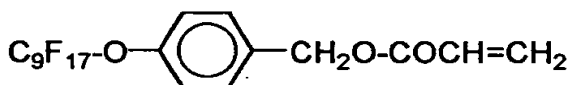
であってよい。

【0038】

含フッ素（メタ）アクリレートの具体例は、次のとおりである。



【化10】

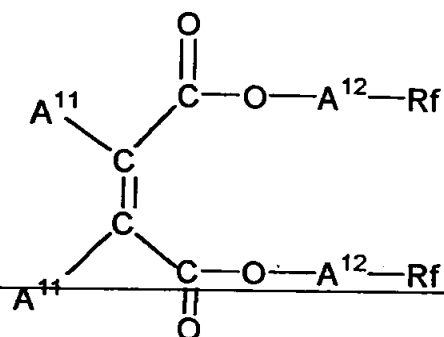


などが例示される。

【0039】

含フッ素マレエートは、式：

【化 1 1】

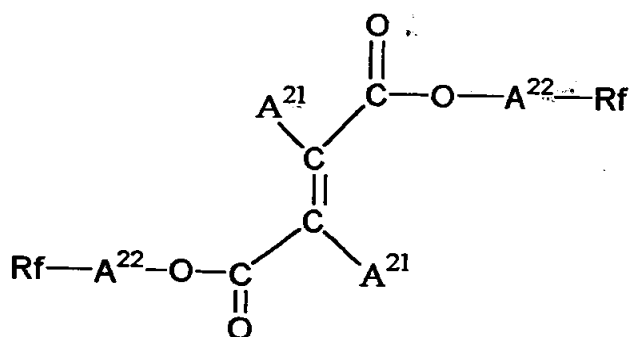


〔式中、R f は、炭素数 3 ～ 2 1 のパーフルオロアルキル基、A¹¹ は、水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、A¹² は、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基である。〕
であってよい。

【0 0 4 0】

含フッ素フマレートは、式：

【化 1 2】



〔式中、R f は、炭素数 3 ～ 2 1 のパーフルオロアルキル基、A²¹ は、水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、A²² は、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基である。〕
であってよい。

【0 0 4 1】

炭素－炭素二重結合を有する含フッ素モノマー（B－i v）および（C－i i）の量は、金属アルコキシド（A）1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 5 0 重量部、例えば 1. 0 ～ 5. 0 重量部であってよい。

【0 0 4 2】

本発明の表面処理剤は、無機・有機ハイブリッド材料用組成物である。

無機・有機ハイブリッド材料は、有機成分および無機成分から形成される。有機成分は、非フッ素系（メタ）アクリル酸誘導体モノマー（B-i i）および（C-i）および（D-i）、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B-i i i）および（E）、ならびに炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー（B-i v）および（C-i i）である。無機成分は、金属アルコキシド（A）および炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー（B-i）である。

【0043】

無機・有機ハイブリッド材料用組成物から、金属酸化物（特に MO_2 （Mは金属原子））系3次元微細構造体（以下、微細構造体と省略する）中に、ポリマーを分散させた構造を有する無機・有機ハイブリッド材料が得られる。金属アルコキシド（すなわち、金属アルコキシド（A）と炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー（B-i））は、ゾルーゲル法により加水分解および縮合して、金属酸化物（例えば、 MO_2 ）系微細構造体を形成する。金属酸化物系微細構造体中に、重合体（即ち、重合体（B）または（C）または（D））が分散されている無機・有機ハイブリッド材料が形成される。金属アルコキシド（A）と重合体（B）の間には、共有結合が形成されている。金属アルコキシド（A）と重合体（C）の間には、水素結合が形成されている。金属アルコキシド（A）と重合体（D）の間には、共有結合が形成されていない。

無機・有機ハイブリッド材料は、表面処理剤、特に繊維製品用処理剤として適しており、優れた防汚耐久性および透明性を有し、疎水性である。

【0044】

基材上に、無機・有機ハイブリッド材料の塗膜を形成する。基材は高分子素材であってよい。基材の形態は、例えば、フィルム、ファイバーおよび布などであってよい。

無機・有機ハイブリッド材料の塗膜が、表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなっていてよい。塗膜の凹凸層の表面粗さが最大高さ（ R_{\max} ）で0.001～1 μm であってよい。塗膜の膜厚が0.01～100 μ

mであってよい。

【0045】

無機・有機ハイブリッド材料から形成される膜のヌーブ硬度 (KH) は5以上である。ヌーブ硬度は、例えば、6以上、特に8以上であってよい。ヌーブ硬度は、寺沢式微小硬度計 (SM-2 太洋テスター製) により測定する。

無機・有機ハイブリッド材料は、水に対する接触角が100°以上であってよい。

【0046】

金属アルコキシド (A)、炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i)、非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー (B-ii) および (C-i) および (D-i)、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-iii) および (E)、ならびに含フッ素モノマー (B-iv) および (C-ii) から選択された成分を、水性媒体中で、触媒 (例えば、酸または塩基) の存在下で、加水分解し、加水分解生成物 (すなわち、無機・有機ハイブリッド材料) を得る。加水分解生成物を媒体 (水または有機溶媒) に溶解または分散し、開始剤 (および要すれば架橋剤)、必要に応じて乳化剤を加えて、ハイブリッド材料/媒体混合物を得る。

【0047】

有機溶媒の例は、アルコール (例えば、メタノール、エタノール)、エーテル (例えば、ベンゾインメチルエーテル)、アミド (例えば、N, N-ジメチルホルムアミド) である。開始剤の例は、過酸化物 (例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム) である。架橋剤の例は、ビスアクリルアミド (例えば、N, N-メチレンビスアクリルアミド) である。水に無機・有機ハイブリッド材料を分散させるために、乳化剤、pH調整剤等を使用することができる。

【0048】

乳化剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、プロ

ック型ポリエーテル等のノニオン系界面活性剤；カルボン酸型（例えばアミノ酸型、ペタイン型等）、スルホン酸型等の両性界面活性剤等のいずれでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0049】

さらに、共重合体中にカルボキシル基やカルボン酸等の酸性基を有する場合は、金属アルコキシド（A）、ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー（B-i）の重縮合後に、少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。また共重合体中にアミノ基やアミンイミド基等の塩基性基を有する場合は、金属アルコキシド（A）、ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー（B-i）の重縮合後に、少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。さらに、共重合体中に該酸性基と該塩基性基とを有する場合は、金属アルコキシド（A）、ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー（B-i）の重縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは少なくとも1種の酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得られた共重合体の親水性を高めて、該重合体の分散性を向上させることができる。

【0050】

前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン類；カセイカリ、カセイソーダ等のアルカリ金属水酸化物等を挙げることができ、また、前記酸性化合物としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、しゅう酸、クエン酸、アジピン酸、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類を挙げることができる。前記pH調節時のpH値は、通常、6～10、好ましくは7～8である。

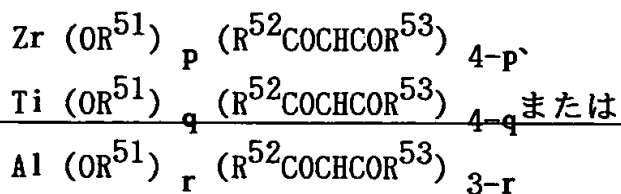
水系分散体における水系媒体は本質的に水からなるが、場合によりアルコール等の有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

【0051】

さらに、本発明においては、下記する (F) 金属キレート化合物および (G) β -ケト化合物を使用することが好ましい。

【0052】

(F) 金属キレート化合物は、下記の一般式：



[各一般式において、 R^{51} および R^{52} は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基を示し、 R^{53} は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～16のアルコキシル基を示す。]

で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の金属キレート化合物および/またはその部分加水分解物からなる。これらの (F) 金属キレート化合物は、金属アルコキシド (A)、ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) の重縮合時に、縮合反応を促進する作用をなすものと考えられる。

【0053】

(F) 金属キレート化合物を表す前記各式において、 R^{51} および R^{52} の炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができる。また、 R^{53} の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができ、炭素数1～16のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基等を挙げることができる。前記各一般式中に R^{51} 、 R^{52} あるいは R^{53} が2個以上存在する場合、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。

【0054】

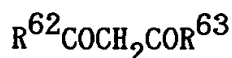
このような (F) 金属キレート化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (*n*-プロピルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセテート) チタニウム等のチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシ・アセチルアセテートアルミニウム、イソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、イソプロポキシ・ビス (アセチルアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセテート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、モノアセチルアセテート・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等を挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

これらの (F) 金属キレート化合物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムが好ましい。本発明において、(F) 金属キレート化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(F) 金属キレート化合物の配合割合は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して、通常0.01~50重量部、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部である。このような配合割合で (F) 金属キレート化合物を使用することにより、防汚性がさらに改善される。

【 0 0 5 6 】

また、(G) β -ケト化合物は、下記一般式：



〔前記一般式において、 R^{62} および R^{63} は、(F) 金属キレート化合物を表す前

記各一般式のそれぞれ R^{52} および R^{53} と同義である。]

で表される β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類を少なくとも1種からなり、本発明の表面処理剤の保存安定性向上剤として作用するものである。即ち、 β -ケト化合物は、水系分散体の調製時に(F)金属キレート化合物中の金属原子に配位することにより、該金属キレート化合物による金属アルコキシド(A)、炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー(B-i)との縮合反応の促進作用を適度に抑制し、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと考えられる。

【0057】

このような(G) β -ケト化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン等を挙げることができる。これらの(G) β -ケト化合物のうち、特にアセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。本発明において、(G) β -ケト化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(G) β -ケト化合物の配合割合は、(F)金属キレート化合物1モル当たり、2モル以上、好ましくは3~20モル、さらに好ましくは4~15モルである。

【0058】

本発明の表面処理剤の水系分散体は、前記(F)金属キレート化合物および(G) β -ケト化合物を有していてよいが、所望により種々の他の添加剤を配合することができる。即ち、繊維の防汚性を高めるために、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナ(以下、これらをまとめて「(H)コロイド状添加剤」ともいう。)を少なくとも1種配合することができる。前記コロイド状シリカは、高純度無水ケイ酸を水および/または親水性有機溶媒中に分散した分散液であり、その平均粒径は通常、5~100nm、好ましくは10~50nmで、固形分濃度は通常、10~40重量%程度である。

【 0 0 5 9 】

このようなコロイド状シリカは、例えば、スノーテックス、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル（以上、日産化学工業（株）製）また、前記コロイド状アルミナは、水を分散媒とするpHが2.5～6の範囲のアルミナゾル、あるいは親水性有機溶媒を分散媒とするアルミナゾルであり、その平均粒径は、通常5～200nm、好ましくは10～100nmで、固形分濃度は、通常5～25重量％程度である。アルミナとしては、例えば合成アルミナ、ベーマイト、擬ベーマイト等が使用される。このようなコロイド状アルミナは、例えば、アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520（以上、日産化学工業（株）製）等の商品名で市販されている。本発明において、（H）コロイド状添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。（H）コロイド状添加剤の配合割合は、固形分換算で、共重合体100重量部に対して、通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。

【 0 0 6 0 】

ハイブリッド材料／媒体混合物を基材の表面に適用した後、硬化を行ってよい。硬化は、熱（例えば、100～150℃の加熱）などによって行える。

【 0 0 6 1 】

本発明の無機・有機ハイブリッド材料（表面処理剤）は、従来既知の方法により基材（被処理物）に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に希釈して、被処理物（例えば、カーペット）に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させる。また、必要ならば、カーペット生地、カーペット糸を、塗布前にスチーム処理を行ってもよい。

【 0 0 6 2 】

さらに、本発明の表面処理剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.05～30重量％であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.1～5重量％であってよい。

【 0 0 6 3 】

本発明の表面処理剤で処理される物品は繊維製品であってよい。特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング(機械的)に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

【 0 0 6 4 】

繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で処理してもよい。

本発明の表面処理剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木材、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属、石材、コンクリートおよび酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、プラスター、建材、ゴム、光導波路、コンタクトレンズなどを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

また、本発明の表面処理剤で処理され得る被処理物として、画像形成装置用部材を挙げることが出来る。ここで、画像形成装置としては、複写機およびプリンター、ファクシミリやそれらの複合機を例示することが出来る。また、部材の形状としては、ロール状、ブレード状、ベルト状など各種形状のものが挙げられる。具体的には、感光体、帯電ロール、帯電ブラシ、帯電ブレード、現像ロール、中間転写ロール、中間転写ベルト、紙転写ロール、転写定着ベルト、定着ロール、定着ベルト、加圧ロール、加圧ベルト、給紙ロール、給紙ベルト、分離爪、クリーニングブレード、クリーニングロール等が挙げられるが、これらの呼称に限定されるものではない。また、粉体トナーを使用する電子写真方式の画像形成装置用部材に限定されるものではなく、トナージェット方式、液体トナー方式、イ

ンクジェット方式、昇華式、熱転写式等各種方式における画像形成装置用部材に適用可能であることはいうまでもない。

【0066】

本発明の表面処理剤をカーペット用繊維にした際に、防汚性試験において、クリーニング後の以下の式で示される防汚率の値が30%以上

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_N - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_N$$

ΔE_N : 未処理カーペットの防汚試験後の色差

ΔE_{Tn} : 表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

n : クリーニング回数 (nは1~20の整数)

を達成できる。

防汚試験は、AATCC-TM-123-1995に準じて、クリーニングは、AATCC-TM-138-1992の方法に準じて行う。

【0067】

防汚試験後の色差 ΔE は、次の式：

$$\Delta E = \{ (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \}^{0.5}$$

[式中、 L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* は防汚試験後のカーペットの $L^*a^*b^*$ 系で算出した物体色を、 L_2^* 、 a_2^* 、 b_2^* は防汚試験前のカーペットの $L^*a^*b^*$ 系で算出した物体色をそれぞれ示す。]

で示される。

防汚率は、クリーニング回数が3回、好ましくは5回、より好ましくは10回、さらに好ましくは15回、特に20回で30%以上、例えば50%以上の値を維持できる。

【0068】

表面処理剤で処理されるカーペットの色の

$L = 40 \sim 80$ 、好ましくは $L = 40 \sim 60$ であってよい；

$a = +0.1 \sim -0.8$ 、好ましくは $a = -0.1 \sim -0.6$ であってよい；

$b = -1.3 \sim -2.5$ 、好ましくは $b = -1.7 \sim -2.1$ であってよい。

カーペットは、汚染、クリーニング、再汚染というサイクルを1回繰り返したとき再汚染時の防汚率が好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上を維

持できる。

【0069】

本発明の表面処理剤をカーペット用繊維に用いた際に、IR-ATR法による塗膜の表面分析において、クリーニング後の以下の式で示される表面処理剤の残存率の値が10%以上

$$\text{残存率(\%)} = 100 \times (A_2 / A_1)$$

A_1 ：クリーニング前のIR強度比

A_2 ：クリーニング後のIR強度比

を達成できる。

【0070】

IR強度比は、式：

IR強度比 = (Si-O-Si基の吸収ピーク面積) / (ナイロンのアミド基の吸収ピーク面積)

で定義される。

Si-O-Si基の吸収ピーク面積は積分区間1090~981 cm⁻¹で算出されるピーク面積である。ナイロンのアミド基の吸収ピーク面積は積分区間1673~1583 cm⁻¹で算出されるピーク面積である。

【0071】

クリーニング後の塗膜の残存率の値が10%以上、例えば10%以上、特に30%以上であってよい。

【0072】

【実施例】

実施例および比較例を示し本発明を具体的に説明するが、実施例は本発明を限定するものではない。

「部」は、特記しない限り、重量部を表す。

試験は、次のようにして行った。

【0073】

ヌーブ硬度

ガラス板上に、無機・有機ハイブリッド材料の膜（厚さ1 μm）を形成する。

膜のヌープ硬度を、寺沢式微小硬度計 (SM-2 太洋テスター製) により測定する。

【0074】

撥水性

表 I に示す組成のイソプロピルアルコール／水混合液の小滴をカーペット生地表面に静かに置き、3 分後に液滴の形状を保っている液の中でのイソプロピルアルコールの最大含量で表す。

【0075】

【表 1】

表 I

混合組成 (体積比%)	
イソプロピルアルコール	水
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90
0	100

【0076】

撥油性

撥油性は、AATCC-TM-118-1966 によって、表 II に示す試験溶液を試料布の上、2ヶ所に数滴 (径約 4 mm) 置き、30 秒後の浸漬状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

【0077】

【表 2】

表 II

撥油性	試験溶液	表面張力 (dyn/cm 25℃)
8	n-ヘプタン	20.0

7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン35部	

	ヌジオール65部の混合溶液	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1に及ばないもの	—

【0078】

防汚性

表面処理剤で処理したカーペットについて、防汚性をAATCC-TM-123-1995に準じ以下の方法で評価した。

予め、カーペット生地を5.5cm×8cmにカットし、恒温恒湿槽（21℃、65%RH）に4時間以上静置させた後、十分に乾燥させた下記組成のドライ汚れを付着させ汚す。具体的には、上記のカーペット片の処理面を上にし、ボールミル内部に5枚貼付け、カーペット片の表面積1cm²あたり、0.031gのドライ汚れ（カーペット5枚の場合はドライ汚れを6.82g）とセラミックボール（直径2.0cm）50ヶをボールミルにいれ、80rpmで7分30秒回転させることでカーペット片表面に均一にドライ汚れを付着させる。ここで使用するボールミルは円筒状で、内部底辺の直径12.0cm、高さ9.5cmである。その後、付着した過剰のドライ汚れを家庭用電気掃除機で徹底的に吸引し、色彩色差計（ミノルタCR-310）を用いてカーペット表面の色差（ΔE）を測定し、防汚率を求める。

【0079】

ドライ汚れの組成は次のとおりである。

【表3】

表III

成 分	重量比(%)
ピートモス	38.4
セメント	18

カオリン	1 8
シリカ	1 8
カーボンブラック	1 . 1 5
酸化鉄 (I I I)	0 . 3 0
ヌジヨール	6 . 2 5

L、a、bの値はL:25-31、a:2.3-2.6、b:4.2-4.8である。

【 0 0 8 0 】

クリーニング方法

表面処理剤で処理したカーペット生地を、AATCC-TM-138-1992の方法に準じてクリーニングする。クリーニングの詳細は以下の通りである。

11cm×11cmにカットしたカーペット片表面を50℃の流水で1分間洗い流し、マングル(圧力5mg/cm²)で絞る。カーペット片をJIS L1023-1992記載のクリーニング試験機(STAIN & CLEANING TESTER: YOSHIDA SEIKI SEISAKUSYO製)の試験台に載せ固定し、回転ブラシがカーペット片を擦るようにセットする。50℃に温調したラウリル硫酸ナトリウム(SLS)1%水溶液(NaOH水溶液でpH8に調整)5.6mlをピペットでカーペットに注ぎ、回転ブラシと試験台を回転させ、カーペットをクリーニングする。試験台が正方向に5回転、逆方向に5回転、更に正方向に5回転、逆方向に5回転(この間は回転ブラシがカーペットを擦りつづける)する操作を、クリーニング1回とする。

【 0 0 8 1 】

クリーニング試験において、クリーニング操作を5回繰り返す。但し、SLS1%水溶液は追加しない。

なお、試験台の回転数は20rpm、ブラシの回転数は240rpmとし、クリーニング試験機のバキューム、水噴射ノズルは使用しない。

カーペットを50℃の流水で、徹底的に濯ぎ、マングルで絞り、105℃で30分間熱風乾燥器内で乾燥させてクリーニング終了とする。

【 0 0 8 2 】

F分残存率

表面処理剤で処理したカーペットについてF分残存率を以下の方法で、求める

。クリーニング前後のカーペットを200mg採取し、酸素フラスコ燃焼法にて F^- （フッ素イオン）を吸収液である水に吸収させる。次に、フッ素イオン電極法により F^- （フッ素イオン）を算出し、F分残存率を求める。

【0083】

表面処理剤の残存率

表面処理剤で処理したナイロンフィルムについて残存率を以下の方法で求める

。クリーニング前後のナイロンフィルムを5.5×1.5cmにカットし、IR-ATR法（Perkin Elmer 社製 FT-IR 1760X）による塗膜の表面分析を行い、残存率を求める。

【0084】

合成例 1

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mlフラスコで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン $[CH_2=CH(CH_3)-(C=O)-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]$ （TMSP）（信越化学製）15部とテトラエトキシシラン $[Si(OCH_2CH_3)_4]$ （TEOS）（信越化学製）15部に、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン $[CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3]$ （含フッ素化合物）（信越化学製）1.5部およびメタクリル酸メチル（MMA）5部を添加し室温で1時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を生成物1とした。

【0085】

合成例 2

合成例1でヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン1.5部の代わりに、パーフルオロオクチルエチルアクリレート1.5部を用いた以外は合成例1と全く同じ方法で生成物2を調製した。

【0086】

合成例 3

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mlフラスコで、テトラエトキシシラン（TEOS）（信越化学製）30部に、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン（含フッ素化合物）（信越化学製

1.5部およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) 5部を添加し室温で1時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を生成物3とした。

【0087】

合成例4

攪拌機を備えた250mlフラスコに、

$\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=3,4,5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物)

で示される化合物25部、ポリアルキレングリコールメタアクリレート

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ 10部、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{12}\text{H}$ 4部、

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 3部、

グリセロールモノメタクリレート

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 1部、テトラエトキシシラン 30部、エタノール 1

20部を加え、攪拌しながら0.5N塩酸 9部を添加し、室温にて24時間攪拌して加水分解と重縮合反応をさせ、得られた化合物を生成物4とした。

【0088】

比較合成例1

合成例1においてメタクリル酸メチル5部の代わりにメタクリル酸5部 (MAA) を用いた以外は合成例1と全く同じ方法で生成物5を調製した。

比較合成例2

合成例1でヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン (含フッ素化合物) 1.5部の代わりにn-デシルトリエトキシシラン (長鎖アルキル化合物) 1.5部を使用した以外は合成例1と全く同じ方法で生成物6を調製した。

【0089】

比較合成例3

合成例1で、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン15部およびテトラエトキシシラン15部の代わりにメタクリル酸メチル30部を用いた以外は、合成例1と全く同じ方法で生成物7を調製した。

比較合成例4

合成例4で、テトラエトキシシラン30部の代わりに、ポリアルキレングリコールメタクリレート30部を用いた以外は合成例4と全く同じ方法で、生成物8を調製した。

【0090】

製造例1

生成物1の重合（溶液A）

合成例1で得られた生成物1、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）を表Aに示す量で混合し混合液を調製した。

この混合液を加熱溶解させた後、環流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた1L四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い容存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム（APS）を表に示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で8時間共重合反応を行わせて共重合体（溶液A）を得た。共重合体のガラス転移点は110℃であった。

【0091】

製造例2

生成物2の重合（溶液B）

製造例1で用いられた生成物1の代わりに、生成物2を用いた以外は製造例1と全く同じ方法で共重合体（溶液B）を得た。共重合体のガラス転移点は108℃であった。

【0092】

製造例3

生成物3の調製（溶液C）

合成例3で得られた生成物3、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）を表Aに示す量で混合し混合液（溶液C）を調製した。化合物（生成物3）のガラス転移点は110℃であった。

【0093】

製造例4

生成物1のエマルション重合（エマルションA）

合成例 1 で得られた生成物 1、純水、n-ラウリルメルカプタン (LSH)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム (ハイテノール N-17、アニオン性乳化剤)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル (ノニオン HS-220、ノニオン性乳化剤)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート (ノニオン LT-221、ノニオン性乳化剤)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM) を表 A に示す量で混合し混合液を調製した。

【0094】

この混合液を加熱溶解させた後、超音波乳化機で乳化し、得られた乳化液を、環流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた 1 L 四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム (APS) を表 A に示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で 8 時間共重合反応を行わせて、共重合体 (エマルション A) を得た。共重合体のガラス転移点は 109℃であった。

【0095】

製造例 5

生成物 2 のエマルション重合 (エマルション B)

製造例 4 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 2 を用いた以外は製造例 4 と全く同じ方法で共重合体 (エマルション B) を得た。共重合体のガラス転移点は 108℃であった。

【0096】

製造例 6

製造例 1 で用いられた生成物 1、DMF の代わりに、生成物 4、イソプロピルアルコール (IPA) を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体 (溶液 D) を得た。共重合体のガラス転移温度は 105℃であった。

【0097】

比較製造例 1

生成物 5 の重合 (溶液 D)

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 5 を用いた以外は製造例 1

特許 1 1 2 6 3 5 9 1
と全く同じ方法で共重合体（溶液 E）を得た。

比較製造例 2

生成物 6 の重合（溶液 E）

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 6 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液 F）を得た。

【0098】

比較製造例 3

生成物 5 のエマルション重合（エマルション C）

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 5 を用いた以外は製造例 4 と全く同じ方法で共重合体（エマルション C）を得た。

比較製造例 4

生成物 6 のエマルション重合（エマルション D）

製造例 5 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 6 を用いた以外は製造例 4 と全く同じ方法で共重合体（エマルション D）を得た。

【0099】

比較製造例 5

製造例 1 で、用いられた生成物 1 の代わりに生成物 7 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液 G）を得た。

【0100】

比較製造例 6

製造例 1 で、用いられた生成物 1 の代わりに生成物 8 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液 H）を得た。

【0101】

【表 4】

表 A

	製 造 例						比較製造例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
DPM	-	-	-	30	30	-	-	-	30	30	-	-
純水	-	-	-	401.3	401.3	-	-	-	401.3	401.3	-	-
LSH	-	-	-	3	3	-	-	-	3	3	-	-
N-17	-	-	-	4.5	4.5	-	-	-	4.5	4.5	-	-
HS-220	-	-	-	6	6	-	-	-	6	6	-	-
LT-221	-	-	-	4.5	4.5	-	-	-	4.5	4.5	-	-
APS	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
生成物 1	90	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
生成物 2	-	90	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-
生成物 3	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
生成物 4	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
生成物 5	-	-	-	-	-	-	90	-	90	-	-	-
生成物 6	-	-	-	-	-	-	-	90	-	90	-	-
生成物 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-
生成物 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
DMF	450	450	450	-	-	-	450	450	-	-	450	450
I P A	-	-	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-

【0102】

実施例 1

製造例 1 で得た溶液 A を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。

これをナイロン製パイルカーペット生地 (ブルー未バックング品) にフッ素分濃度 4 0 0 p p m になるようにスプレー塗装し、1 3 0℃で 1 0 分間加熱乾燥した。クリーニング前後で防汚性、撥水性、撥油性、および塗膜の付着率を評価した。一方、処理液から形成した膜のヌーブ硬度を測定した。

結果を表 C に示す。

【 0 1 0 3 】

実施例 2

製造例 2 で得た溶液 B を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した

結果を表 C に示す。

【 0 1 0 4 】

実施例 3

製造例 3 で得た溶液 C を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【 0 1 0 5 】

実施例 4

製造例 4 で得たエマルション A を純水で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。

これをナイロン製パイルカーペット生地 (ブルー未バックング品) にフッ素分濃度 4 0 0 p p m になるようにスプレー塗装し、1 3 0℃で 1 0 分間加熱乾燥した。クリーニング前後で防汚性、撥水性、撥油性、および塗膜の付着率を評価した。一方、処理液から形成した膜のヌーブ硬度を測定した。

結果を表 C に示す。

【 0 1 0 6 】

実施例 5

製造例 5 で得たエマルション B を純水で希釈して固形分 3 重量%の液を調製し

た。これを実施例 4 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【0107】

実施例 6

製造例 6 で得た溶液 D をエタノールで希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。
。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【0108】

比較例 1 および 2

比較製造例 1、2 で得たそれぞれの溶液を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【0109】

比較例 3 および 4

比較製造例 3、4 で得たそれぞれのエマルションを純水で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 4 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【0110】

比較例 5 および 6

比較製造例 5、6 で得た溶液をそれぞれ DMF、IPA で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【0111】

【表5】

表B

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
無機成分	TMSM	○	○	—	○	○	—	○	○	○	○	—	—
	TEOS	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
有機成分	MMA	○	○	—	○	○	—	—	○	—	○	○	—
	PMAA	—	—	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MAA	—	—	—	—	—	—	○	—	○	—	—	—
	含フッ素化合物	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	○
	長鎖アルキル化合物	—	—	—	—	—	—	—	○	—	○	—	—
	ポリメタクリレート	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	○
	3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	○
	クマロニトリル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	クマロニトリル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
乳化剤		—	—	—	○	○	—	—	—	○	○	—	—
		—	—	—	○	○	—	—	—	○	○	—	—

【0112】

【表 6】

表C

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
クリーング*前	撥水性	50	50	50	50	50	50	30	0	30	0	50	50
	撥油性	3	3	3	3	3	4	2	0	2	0	3	5
	防汚率 (%)	77	77	77	75	75	70	37	20	37	20	60	15
クリーング*後 (5回クリ ーング)	撥水性	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0	50	20
	撥油性	3	3	3	3	3	4	0	0	0	0	3	0
	防汚率 (%)	74	74	74	72	72	70	14	0	14	0	30	5
F分残存率 (%)		95	95	95	92	92	90	5	-	5	-	90	50
ヌープ硬度		30	30	30	28	28	25	10	30	10	29	5	5
塗膜の付着率 (%)		95	95	95	90	90	90	20	95	10	90	90	50

【0 1 1 3】

【発明の効果】

本発明によれば、クリーニング前後に十分な撥水撥油性、塗膜の残存性および防汚性を維持し、耐久性を与える無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クリーニング前後に十分な撥水撥油性、残存性および防汚性を維持する耐久性を与える処理剤を提供する。

【解決手段】 繊維に処理した際に、処理繊維が、（１）クリーニング後の防汚率の値が３０％以上、（２）クリーニング後の残存率の値が１０％以上、（３）表面処理剤のヌープ硬度（KH）が５以上の特性を有する表面処理剤。

（Ａ）金属アルコキシド、ならびに（Ｂ）（Ｂ－ｉ）炭素－炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、（Ｂ－ｉ ｉ）非フッ素系（メタ）アクリル酸誘導体モノマー、および（Ｂ－ｉ ｉ ｉ）金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物または（Ｂ－ｉ ｖ）炭素－炭素二重結合を有する含フッ素モノマーからなる重合体からなる表面処理剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名	ダイキン工業株式会社